ÜBER

PARADIATHYLBENZOL

AUS

PARADIBROMBENZOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HEINRICH ASCHENBRANDT

AUS WICHTE (PROVINZ HESSEN-NASSAU).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN

1881.

Seinen lieben Eltern

in

herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0187

Vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Dr. phil. P. Jannasch in Göttingen unternommen.

Es gereicht mir zur besondern Freude, ihm für die freundliche Unterstützung und das rege Interesse, welches er dem Fortgange meiner Untersuchungen stets geschenkt, meinen herzlichsten Dank hiermit auszusprechen.

Den Herren Professoren Dr. H. Hübner und A. Claus in Göttingen und Freiburg i. B. bin ich für den in Ihren Vorlesungen und in Ihren Laboratorien genossenen Unterricht zu grossem Danke verpflichtet.

Die Darstellung eines reinen Para-Diäthylbenzols vom Para-Dibrombenzol aus wurde von mir unternommen im Anschluss an die von P. Jannasch ausgeführten Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe: des krystallisirten Xylols aus Para-Bromtoluol und Para-Dibrombenzol, des Orthoxylols aus Orthobromtoluol, des Pseudocumols aus krystallisirtem Bromxylol, des Para-Dinormalpropylbenzols aus Para-Dibrombenzol und anderer.[1])

Fittig und König's Arbeit über Diäthylbenzol vom Aethylbenzol aus datirt aus dem Jahre 1867.[2])

Sie stellten eine Diäthylbenzolsulfosäure dar, von welcher sie jedoch nur das Baryum- und Kaliumsalz näher beschrieben.

Ferner liessen sie auf das Diäthylbenzol verdünnte Salpetersäure einwirken und erhielten so die Aethylbenzoësäure. Hiervon beschrieben sie das Baryum-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalz.

Das Para-Diäthylbenzol =

$$C_6H_4\begin{matrix}C_2H_5\ \text{I.}\\C_2H_5\ \text{IV.}\end{matrix} = C_{10}H_{14}$$

stellte ich aus Bibrombenzol, Jodäthyl (Bromäthyl) und Natrium dar:

$$C_6H_4Br_2 + \begin{matrix}CH_3CH_2J\\CH_3CH_2J\end{matrix} + 4Na = C_6H_4\begin{matrix}CH_2CH_3\\CH_2CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}2NaJ.\\2NaBr.\end{matrix}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 79; Berl. Ber. X, 1354; Ann. Chem. Pharm. 170, 117; Berl. Ber. VII, 1513; Ann. Chem. Pharm. 176, 283 und Körner & Jannasch Berl. Ber. XI, 1863.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 144, 277.

Zunächst wandte ich 50 Gr. Bibrombenzol und die dazu berechneten Mengen Bromäthyl (61 Gr.) und Natrium (24 Gr.) an (die letzteren beide im Ueberschuss). Das gut getrocknete und gereinigte Natrium wird in sehr dünne Scheiben geschnitten und dann rasch in den als Verdünnungsflüssigkeit genommenen wasserfreien Aether geworfen. Beim Eintragen des Natriums findet anfangs eine heftige Wasserstoffentwicklung statt, die aber nach einiger Zeit nachlässt, und dann ganz aufhört. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so setzt man das betreffende Gemisch von Bibrombenzol und Bromäthyl hinzu und stellt nun die Kochflaschen mit hoher und weiter Steigröhre versehen, zweckmässig auf einem Korbgeflecht befestigt, in ein Abkühlgefäss mit Wasser. Der Eintritt der Reaktion erfolgt in der Regel nach etwa 24 Stunden. Den Beginn derselben erkennt man daran, dass die Natriumscheiben sich dunkel färben und zu Boden sinken.

Nach Verlauf der Reaktion wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und dann der Kolben über der freien Gasflamme erhitzt, um das Reaktionsprodukt abzudestilliren.

Das Destillat bestand im Wesentlichen aus Aether, Aethylbenzol und Diäthylbenzol. Das Aethylbenzol wurde vom Diäthylbenzol durch fraktionirte Destillation geschieden, und es wurde hierbei der Siedepunkt des Aethylbenzols bei 134—135° C. und der des Diäthylbenzols bei 179—182° C. beobachtet. Es hatte sich bei diesem Versuche sehr wenig Diäthylbenzol gebildet, dagegen mehr Aethylbenzol.

Da dieser erste Versuch jedoch nur eine geringe Ausbeute lieferte, unternahm ich eine zweite Darstellung des Kohlenwasserstoffs mit Jodäthyl unter folgenden Verhältnissen: 50 Gr. Bibrombenzol, 80 Gr. Jodäthyl und 25 Gr. Natrium in ätherischer Lösung; der Rechnung entsprechen 77 Gr. Jodäthyl und 24 Gr. Natrium. Die

Zersetzung ging etwas rascher vor sich, aber es hatte sich auch hierbei nur wenig Diäthylbenzol gebildet.

Bessere Resultate erzielte ich indess nach Anwendung von Benzol statt Aether's als Verdünnungsflüssigkeit. Zu diesem Zweck setzte ich 8 Kolben mit dem zur Synthese des Para-Diäthylbenzol erforderlichen Gemisch an. Dieselben erhitzte ich in einem Paraffinbade am aufgerichteten Kühler 5—6 Stunden lang auf 170° C. Von den ersten 4 Kolben enthielt jeder 50 Gr. Bibrombenzol, 80 Gr. Jodäthyl und 25 Gr. Natrium in Benzolverdünnung. Bei den anderen 4 Kolben aber nahm ich kleinere Gewichtsverhältnisse (30 Gr. Bibrombenzol, 47 Gr. Jodäthyl, 15 Gr. Natrium und zwischen 20—30 Gr. Benzol) in der Annahme, dass bei grösseren Mengen die Zersetung schwieriger und unvollständiger vor sich gehen müsse, als bei kleineren Quantitäten. Es ist in jedem Falle vortheilhafter abzuwarten, bis sich die Zersetzung des Gemisches freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur einstellt; erst darnach erhitzt man zur Unterstützung und völligen Vollendung derselben die Kolben in der angegebenen Weise im Paraffinbade.

Nachdem ich nun den Kohlenwasserstoff von sämmtlichen Kolben abdestillirt und durch Fraktioniren gereinigt hatte, erhielt ich $5^1/_2$ Gr. Aethylbenzol und 4 Gr. Diäthylbenzol. Auch bei diesem Versuch hatte sich wieder mehr Aethyl- als Diäthylbenzol gebildet.

Mit einem Gemisch von 25 Gr. Bibrombenzol, 50 Gr. Jodäthyl, 15 Gr. Natrium und ca. 20 Gr. Benzol stellte ich einen letzten, von besserem Erfolge gekrönten Versuch zur Gewinnung des Diäthylbenzols an. Dieses Gemisch zersetzte sich zum Theil im Laufe von etwa $1^1/_2$ Tagen bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Bei Zusatz von weitern 15 Gr. Jodäthyl trat wieder Reaktion ein. Um jedoch sicher zu sein, dass die Reaktion recht vollständig vor sich gehe, setzte ich zu jedem Kolben

noch 10 Gr. Jodäthyl hinzu und erhitzte dieselben nun erst in einem Paraffinbade noch 2—3 Stunden auf ungefähr 150° C. Darauf wurde das Benzol im Wasserbade und der Rest von Kohlenwasserstoffgemisch im Kolben über freier Flamme abdestillirt.

Um auch das erhaltene Diäthylbenzol von geringen Mengen noch beigemengter Bromverbindung zu befreien, setzte ich ganz fein zerschnittenes Natrium hinzu und erwärmte das erhaltene Destillat noch einige Stunden in einem mit einem Steigrohre versehenen Kolben. Dann wurde der Kohlenwasserstoff wieder über freier Flamme abdestillirt und fraktionirt. Der Siedepunkt des Diäthylbenzols lag bei 181—182° C. Meine Ausbeute war reichlich zu nennen, denn ich erhielt von sechs angesetzten Kolben 16,25 Gr. Diäthylbenzol.

Nachdem ich jetzt die genügende Menge Diäthylbenzol erhalten hatte schritt ich zur

Darstellung der Para-Diäthylbenzolsulfosäure.

$$C_6H_5SO_2OH\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} = C_{10}H_{13}SO_2OH.$$

Ich nahm 5 Gr. Diäthylbenzol und 20 Gr. rauchende Schwefelsäure und erwärmte dieses Gemisch gelinde auf dem Wasserbade; es löste sich das Diäthylbenzol sehr leicht und bildete die Sulfosäure. Das Gemisch von Schwefelsäure und Sulfosäure wurde unter Umrühren almälig in Wasser geschüttet und die wässrige Lösung mit Bleicarbonat übersättigt. Aus der vom Bleisulfat und Bleicarbonat abfiltrirten Lösung wurde alles Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, und im Filtrat befand sich die freie Diäthylbenzolsulfosäure. Nach Vertreibung des Wassers auf dem Wasserbade bildet sie eine sich schwach bräunende dickliche Flüssigkeit, die selbst beim längeren

Verweilen in Kältemischungen nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Schwefelbestimmung.

0,2665 Gr. des bei 170° C. getrockneten wasserfreien Natronsalzes der Sulfosäure lieferten mit Binatriumcarbonat und Natriumnitrat in einem geräumigen Platintiegel geschmolzen und durch Chlorbaryum gefällt 0,2657 Gr. Barymsulfat = 0,0364 Gr. Schwefel = 13,65%.

$C_{10}H_{13}SO_3Na$ = 236 Mol.

Berechnet:	Gefunden:
13,56%	13,65%

Nachdem durch diese Schwefelbestimmung bewiesen war, dass ich eine reine Paradiäthylbenzolmonosulfosäure unter Händen hatte, schritt ich zur Untersuchung ihrer Salze.

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Baryum.

$(C_{10}H_{13}OSO_2)_2Ba + 4H_2O$.

Dieses Salz wurde aus der freien Sulfosäure durch Zusatz von Baryumcarbonat dargestellt. Es bildet vollständig wohl charakterisirte, lebhaft perlmutterglänzende Blätter, die bei langsamer Krystallisation sich zu rosettenartigen Krystallgruppen aneinander lagern. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Fittig und König beschreiben (a. a. O. Pag. 286) dieses Salz als eine weisse, kaum krystallisirende Masse, was sehr leicht erklärlich, da sie in Folge der Darstellung ihres Kohlenwasserstoffes vom Aethylbenzol aus nothwendigerweise mit einem aus Para- und Orthodiäthylbenzol bestehen-

den Gemische arbeiten mussten (cf. darüber die Eingangs citirten Abhandlungen).

Wasserbestimmung.

0,5765 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren auf 160° C. erhitzt = 0,0646 H_2O, entsprechend 11,20%. Für 4 Mol. berechnen sich 11,33%.

Berechnet $4H_2O$:	Gefunden:
11,33%	11,20%

Baryumbestimmung.

0,5119 Gr. des wasserfreien Salzes gaben 0,2107 $BaSO_4$ = 0,1238 Ba.

Berechnet:		Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2$	= 426 = 75,77%	—
Ba	= 137 = 24,33 „	24,18%
	563 100,00.	

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Kupfer.

$(C_{10}H_{13}OSO_2)_2Cu + 6H_2O$.

Es krystallisirt in schwach blaugrün gefärbten perlmutterglänzenden Tafeln aus.

Wasserbestimmung.

0,5667 Gr. lufttrockenes Salz gaben bis auf 155° C. erhitzt 0,1027 Gr. Wasser, entsprechend 18,12%.

Für 6 Mol. berechnen sich 18,09%.

Berechnet:		Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu$	= 489,4 = 81,91%	—
$6H_2O$	= 108 = 18,09 „	18,12%
	597,4 100,00.	

Kupferbestimmung.

0,4420 Gr. des wasserfreien Salzes gaben 0,0686 Gr. Cu_2S = 0,0547 Cu.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2$	= 426	= 87,05%	—
Cu =	63,4	12,95 „	12,37%
	489,4	100,00.	

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Blei.

$(C_{10}H_{13}OSO_2)_2Pb + 3H_2O$.

Dasselbe wurde durch Eintragen von Bleicarbonat in die wässrige Lösung der Säure dargestellt. Es sind weisse lebhaft glänzende Blätter; aus verdünnter Lösung wird es in charakteristischen blumenkohlartigen Aggregaten krystallisirt erhalten.

Wasserbestimmung.

0,6179 Gr. lufttrockenes Salz wurden mehrere Stunden auf 160° C. erhitzt und verloren 0,0473 Gr. Wasser, entsprechend 7,65%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb$ =	633	= 92,14%	—
$3H_2O$ =	54	= 7,86 „	7,65%
	687	100,00.	

Bleibestimmung.

0,5706 Gr. entwässertes Salz wurden in Wasser gelöst und das Blei alsdann mit Schwefelsäure und Alkohol als Sulfat gefällt.

Ich erhielt 0,2696 Gr. Bleisulfat, enthaltend 0,18418 Gr. Blei oder 32,27%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2$	= 426	= 67,29%	—
Pb	= 207	= 32,71 „	32,27%
	623	100,00.	

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Kalium.

$C_{10}H_{13}SO_3K + 3^1/_2H_2O$.

Dieses Salz wurde durch quantitatives genaues Ausfällen der Baryumsalzlösung mit Kaliumsulfat erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus demselben in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, bei recht langsamer Krystallisation in compacten Tafelkrystallen. Fittig und König erhielten aus ihrem Gemisch feine Nadeln (a. a. O. 286).

Wasserbestimmung.

0,4044 Gr. lufttrockenes Salz gaben längere Zeit auf 165° C. erhitzt 0,0798 Gr. Wasser, entsprechend 19,93%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3K$	= 252	= 80,00%	—
$3^1/_2H_2O$	= 63	= 20,00 „	19,73%
	315	100,00.	

Kaliumbestimmung.

0,4044 Gr. des wasserfreien Salzes gaben 0,1093 Gr. K_2SO_4, entsprechend 0,48996 Gr. oder 15,09% K.

Berechnet:		Gefunden:
$C_{10}H_{13}SO_3$ = 213	= 84,53%	
K = 39	= 15,47 „	15,09%
252	100,00.	

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Silber.

$(C_{10}H_{13}OSO_2)_2Ag.$

Dasselbe wurde durch Erwärmen der Diäthylbenzolsulfosäure mit Silbercarbonat erhalten. Es ist in Wasser noch leichter löslich, als das Kalisalz, zersetzt sich aber schon beim blossen Liegen an der Luft, unter Schwärzung durch ausgeschiedenes Silberoxyd, in Folge dessen ich auf seine Analyse verzichtete. Aus sehr concentrirter wässriger Lösung krystallisirt es in schönen glänzenden Tafeln.

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Ammonium.

$C_{10}H_{13}SO_3NH_4.$

Es ist dies ein in Wasser ungemein leicht lösliches Salz und krystallisirt in platten Tafeln mit scharf abgegrenzten Flächen.

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Strontium.

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Sr + 4H_2O.$

Dieses Salz wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der Sulfosäure mit Strontiumcarbonat erhalten. Beim raschen Concentriren der Lösung krystallisirt es

in grossen perlmutterglänzenden Blättern, bei langsamer Krystallisation in sehr schönen compacten monoklinen Krystallen, die man durch Wachsenlassen in den gesättigten Salzlösungen zu jeder beliebigen Grösse ziehen kann.

Wasserbestimmung.

0,4076 Gr. des lufttrockenen Salzes gaben auf 160° C. erhitzt 0,0505 Gr. Wasser ab, entsprechend 12,38%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Sr$	= 513	= 87,70%	—
$4H_2O$	= 72	12,30 „	12,38%
	585	100,00.	

Strontiumbestimmung.

0,3591 Gr. des wasserfreien Salzes gaben 0,1265 Gr. Strontiumsulfat, entsprechend 0,06032 Gr. oder 16,79% Sr.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2$	= 426	= 82,97%	—
Sr	= 87,5	= 17,03 „	16,79%
	513,5	100,00.	

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Calcium.

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 5H_2O$.

Dasselbe wurde durch Behandlung der Sulfosäure mit Calciumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in kleinen perlmutterglänzendes Blättern und ist ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, leichter als das Baryum- und Strontiumsalz.

Wasserbestimmung.

0,3352 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 175° C. 0,0554 Wasser, entsprechend 16,52%.
Für 5 Mol. berechnen sich 16,18%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca$	= 466 =	83,82%	—
$5H_2O$ =	90 =	16,18 „	16,52%
	556	100,00.	

Calciumbestimmung.

0,2798 Gr. des trockenen Salzes wurden in Wasser gelöst und in ammoniakalischer Lösung mit Calciumoxalat gefällt, der erhaltene Niederschlag im Platintiegel geglüht und gewogen. 0,2798 Gr. gaben 0,0840 Gr. $CaSO_4$ = 0,2470 Gr. Ca oder 8,82%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2$ =	426 =	91,42%	—
Ca =	40 =	8,58 „	8,82%
	466	100,00.	

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Natrium.

$C_{10}H_{13}SO_3Na$.

Dieses Salz wurde aus dem Strontiumsalz durch genaues Ausfällen mit Natriumcarbonat dargestellt. Behufs Controlirung der Ausfällung wurde eine Spur Phenol-Phtaleïn in Alkohol aufgelöst und dem Strontiumsalz hinzugefügt, dann so lange tropfenweis Natriumcarbonat hinzugesetzt, bis sich die Flüssigkeit rosaroth färbte.

Die rothe Färbung zeigte den Ueberschuss von Natriumcarbonat an. Durch Zusatz von einem Tropfen Essigsäure entfernt man wieder die beim Eindampfen der Salzlösung störende Färbung. Das Salz ist leicht löslich in Wasser; es krystallisirt in schönen, sehr grossen perlmutterglänzenden Blättern. Es ist etwas schwerer löslich als das Kaliumsalz.

Wasserbestimmung.

0,4144 Gr. lufttrockenes Salz wurden mehrere Stunden auf 170° C. erhitzt und verloren nur 0,0038 Gr. Wasser. Beim Erhitzen auf 185° war keine Veränderung des Salzes bemerkbar. Das Salz krystallisirt also wasserfrei.

Natriumbestimmung.

Es wurde als Natriumsulfat bestimmt. Durch Zusatz von einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zum trockenen Natriumsalz entstand eine schöne dunkelrothe Färbung.

0,2300 Gr. des wasserfreien Salzes wurden mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und geglüht.

Ich erhielt 0,0700 Gr. Natriumsulfat, entsprechend 0,2267 Gr. oder 9,85% Na.

Berechnet:			Gefunden:
$C_{10}H_{13}SO_4$	= 213	= 90,26%	
Na	= 23	= 9,74%	9,85%
	236	100,00	

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Quecksilber.

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Hg.$

Dasselbe wurde aus der freien Sulfosäure und Quecksilberoxyd dargestellt. Beim Eindampfen des Salzes schieden sich gelbglänzende Krusten ab, welche wahrscheinlich ein basisches Salz vorstellen. Das aus der letzten Mutterlauge krystallisirende Salz bestand aus kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Es ist ein im Wasser leicht lösliches Salz.

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Nickel.

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ni + 5H_2O.$

Dieses Salz wurde aus freier Säure und reinem Nickelcarbonat erhalten. Das Nickelsalz krystallisirt je nach der Concentration in schönen grünen perlmutterglänzenden Blättern, resp. compacten Tafeln, oder in spiessigen Aggregaten aus; es ist in Wasser schwer löslich.

Wasserbestimmung.

0,3163 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 190° C. 0,0486 Gr. Wasser, entsprechend 15,36%.

Für 5 Mol. berechnen sich 15,65%.

	Berechnet:		Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ni$	= 485	= 84,35%	—
$5H_2O$	= 90	= 15,65%	15,36%
	575	100,00.	

Nickelbestimmung.

0,2677 Gr. des bei 190° C. getrockneten Salzes gaben 0,0402 Gr. NiO = 0,3162 Ni oder 11,81%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2$	= 426	= 87,84%	—
Ni	= 59	= 12,16%	11,81%
	485	100,00.	

Para-Diäthylbenzolsulfosaures Kobalt.

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Co + 5H_2O.$

Dasselbe wurde aus der reinen Sulfosäure durch längeres Kochen ihrer wässrigen Lösung mit reinem Kobaltcarbonat dargestellt. Es krystallisirt schon aus verdünnterer Lösung in schönen rosa perlmutterglänzenden prachtvollen Tafeln. Dieselben durchkreuzen sich mitunter in sehr charakteristischer Weise. Auch in nadelförmigen Formen erhielt ich es besonders aus Mutterlaugen. Beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinbleche färbt es sich prachtvoll blau und schmilzt schliesslich zu einer intensiv dunkelblauen Flüssigkeit zusammen.

Wasserbestimmung.

0,3121 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren auf 160° C. erhitzt 0,0505 Gr. Wasser, entsprechend 16,18%.
Für 5 Mol. berechnen sich 15,65%.

I.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Co$	= 485	= 84,35%	—
$5H_2O$	= 90	= 15,65%	16,18%
	575	100,00.	

II.

0,1655 Gr. des trockenen Salzes gaben auf 175° C. erhitzt 0,0296 Gr. Wasser ab, entsprechend 17,68%.

Für 6 Mol. berechnen sich 18,21%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Co$	= 485	= 81,79%	—
$6H_2O$	= 108	= 18,21%	17,88%
	593	100,00.	

Kobaltbestimmung.

Das Kobaltsalz wurde mit Natriumcarbonat als Kobaltcarbonat gefällt, der Niederschlag im Wasserstoffstrom geglüht und als metallisches Kobalt gewogen.

0,2616 Gr. des wasserfreien Salzes gaben 0,0328 Co oder 12,50%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_{10}H_{13}SO_3)_2$	= 526	= 87,84%	—
Co	= 59	= 12,16%	12,53%
	485	100,00.	

Magnesiumsalz.

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2Mg.$

Entstand aus der freien Sulfosäure mit Magnesiumcarbonat. Es krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden prismatischen Krystallen schon aus verdünnterer Lösung heraus; in Wasser schwerer löslich als die correspondirenden Salze der schweren Erden und als die Alkalisalze.

Oxydation des Para-Diäthylbenzols.

$$C_6H_4\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} + 6O = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O + CO_2.$$

12 Gr. Kohlenwasserstoff wurden mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil conc. NHO_3 und 3 Theile H_2O) vermischt und zwei Tage lang am aufgerichteten Kühler in einem Luftbade erhitzt, bis reichliche Mengen von Säure aus der erkalteten Flüssigkeit sich ausschieden. — Die Salpetersäure wurde deshalb sehr verdünnt genommen, um die Bildung von Nitrosäuren möglichst zu verhindern. Nach vollendeter Oxydation wurde die Säure im Dampfstrom überdestillirt, das Destillat mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und die Flüssigkeit bis zu einem geringeren Volumen eingedampft. Man fällt nun die Säuren mit HCl, bringt den erhaltenen Niederschlag auf ein Filter, wäscht rein aus und trocknet denselben über H_2SO_4. Um sie vollständig von Spuren noch beigemengter Nitrosäure zu trennen, wurde dieselbe mit etwas Zinn und conc. Salzsäure in einem mit einem Steigrohre versehenen Kölbchen noch einige Zeit erhitzt, wobei sie zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten grossstrahlig krystallinisch erstarrt.

Diese feste Krystallkruste wird auf das Filter gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man löst hierauf von Neuem die Säure in Natriumcarbonat und filtrirt ab. Die im Filtrate befindliche Aethylbenzoësäure wird nach der Concentration der Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt, und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats mit Silberlösung keine Trübung mehr gibt, und schliesslich über H_2SO_4 getrocknet.

Die Para-Aethylbenzoësäure krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in lebhaft atlasglänzenden, zum Theil in der Flüssigkeit sich kreuzenden Blättern, die unter

dem Mikroskope scharf abgegrenzte Flächencontouren aufweisen, bei 112—113° C. schmelzen und in Blättern sublimiren. Die so dargestellte Säure erwies sich als vollkommen identisch mit der schon früher von Fittig und König aus einem Gemisch von Ortho-Diäthylbenzol und Para-Diäthylbenzol erhaltenen Aethylbenzoësäure (cf. weiter oben bei para-diäthylbenzolsulfosaurem Ba). Die übrige mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure besteht aus einem Gemisch von Mononitro- und Dinitro-Aethylbenzoësäure, sowie von Terephtalsäure und Nitroterephtalsäure.

Um mich von der Reinheit meiner Säure und ihrer Identität mit der Fittig-König'schen sicher zu überzeugen, unternahm ich eine Analyse ihres Ca- und Ba-Salzes.

Para-Aethylbenzoësaures Calcium.

$(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O.$

Die Säure wird mit Calciumcarbonat in einem mit einem Steigrohre versehenen Kölbchen eine Stunde lang erwärmt und dann filtrirt; im Filtrate befindet sich das gebildete Calciumsalz. Es ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in farblosen, flächenförmigen gruppirten Nadeln aus.

Wasserbestimmung.

0,2692 Gramm des lufttrockenen Salzes verloren auf 160° C. erhitzt 0,0350 Gr. Wasser, entsprechend 13,00%.

Für 3 Mol. berechnen sich 13,77%.

Berechnet:		Gefunden:
$(C_9H_9O_2)_2Ca$	= 338 = 86,23%	—
$3H_2O$	= 54 = 13,77%	13,00%
	392 100,00.	

Fittig und König fanden in ihrem Ca-Salze 4 Aeq. H_2O.

Calciumbestimmung.

0,2342 Gr. des wasserfreien Salzes wurden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure unter Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zur Flüssigkeit das Calcium als Sulfat gefällt.

Ich erhielt 0,0959 Gr. Calciumsulfat, entsprechend 0,2820 Gr. oder 12,12% Ca.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_9H_9O_2)_2$	= 298	= 88,17%	—
Ca	= 40	= 11,83%	12,12%
	338	100,00.	

Aethylbenzoësaures Baryum.

$(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$.

Dieses Salz wurde durch gelindes Kochen der Aethylbenzoësäure mit reinem Baryumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in schönen dünnen perlmutterglänzenden Blättchen aus; es ist ein in Wasser leicht lösliches Salz.

Wasserbestimmung.

0,3817 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 155° C. 0,297 Gr. Wasser, entsprechend 7,78%.

Für 2 Mol. berechnen sich 7,64%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_9H_9O_2)_2Ba$	= 435	= 92,36%	—
$2H_2O$	= 36	= 7,64%	7,78%
	471	100,00.	

Baryumbestimmung.

0,3520 Gr. des trockenen Salzes gaben 0,1877 Gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,11036 Gr. oder 31,35% Ba.

Berechnet:			Gefunden!
$(C_9H_9O_2)_2$	= 298 =	68,51%	—
Ba	= 137 =	31,49%	31,35%
	435	100,00.	

Aethylbenzoësaures Strontium.

$(C_9H_9O_2)_2Sr.$

Die reine Aethylbenzoësäure wurde längere Zeit mit Strontiumcarbonat gekocht. Das Salz krystallisirt in kleinen Blättchen und ist leicht löslich.

Aethylbenzoësaure-Niederschläge.

1. **Neutrales Eisenchlorid** erzeugt in einer Lösung von äthylbenzoësaurem Strontium einen isabellfarbigen Niederschlag, ähnlich dem der Benzoësäure.

2. **Neutrales Kupferacetat** erzeugt einen hellgrünen Niederschlag, löslich in viel kochendem Wasser.

3. **Bleiacetat** erzeugt einen weissen käsigen Niederschlag, der sich im kochenden Wasser ziemlich vollständig löst. Das Filtrat entsprechend concentrirt, scheidet einen unter dem Mikroskop aus Nadelbüscheln bestehend sich erweisenden Niederschlag ab.

4. **Silbernitrat** erzeugt einen weissen käsigen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt; er löst

sich in viel heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in hübschen kleinen Nadeln heraus.

5. **Urannitrat:** hellgelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst.

Verhalten der Aethylbenzoësäure gegen verschiedene Lösungsmittel.

Dieselbe krystallirt aus:

Aether in rhombischen Tafeln und ist darin ungemein leicht löslich.

Alkohol in derben rhombischen Tafeln und Prismen, leicht löslich darin.

Chloroform in sehr löslichen prismatischen Krystallen.

Benzol in rhombischen Tafeln, ebenfalls leicht löslich.

Mono-Nitroparaäthylbenzoësäure.

$$C_6H_3NO_2\begin{matrix}COOH\\C_2H_5\end{matrix} = C_9H_9NO_4.$$

Beim Eintragen von Aethylbenzoësäure in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung entsteht die Mono-Nitroäthylbenzoësäure. Die Aethylbenzoësäure löste sich hierbei sehr leicht auf. Schüttet man nach vollständig erfolgter Einwirkung der Salpetersäure vorsichtig unter Umrühren die salpetersaure Lösung in einen grossen Ueberschuss von kaltem Wasser, so fällt die gebildete Nitrosäure sofort krystallinisch heraus. Man hat jetzt dieselbe nur noch zu filtriren, auszuwaschen und aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, um die Säure sogleich vollkommen rein zu erhalten. Sie krystallisirt daraus in langen feinen glänzenden Nadeln, die sich am Lichte rasch etwas gelb färben und die Eigenthümlichkeit besitzen.

beim Aufbewahren zu ganz kleinen Nadelfragmenten zu zerfallen. Ihr Schmelzpunkt liegt genau und constant bei 155—156° C. Die gleichzeitige Bildung einer isomeren Säure konnte nicht konstatirt werden; die ganz unbedeutenden Antheile von Säure, welche sich noch in den wässrigen Mutterlaugen vorfanden, zeigten nämlich dieselben Eigenschaften und schmolzen nur um 1 oder 2 Grad niedriger. Mononitroäthylbenzoësäure bildet sich auch in nicht unbeträchtlichen Quantitäten bei der Darstellung der Aethylbenzoësäure aus dem Kohlenwasserstoff durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure.

Volumetrische Stickstoffbestimmung der Mono-Nitroparaäthylbenzoësäure.

0,2416 Gr. der wasserfreien Säure lieferten nach dem Verfahren von Dumas verbrannt 15 CC Stickstoff bei 7° C. und einer Barometerhöhe von 750^{mm}, entsprechend 0,01855350 Gr. = 7,68% Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
C_9	= 108	—
H_9	= 9	—
O_4	= 64	—
N	= 14 = 7,18%	7,68%
	195 Mol.	

Nachstehende Salze der Nitroäthylbenzoësäure wurden dargestellt und analysirt.

Mononitroparaäthylbenzoësaures Baryum.

$$(C_9H_8NO_2O_2)_2Ba + 4\ H_2O.$$

Dasselbe wurde aus der reinen Säure durch längeres Kochen mit Baryumcarbonat dargestellt. Es krystallisirt

in nadelförmigen Krystallbüscheln, welche unter dem Mikroskope aus kleinen Blättern zusammengefügt sich erweisen; in Wasser ist dasselbe ziemlich schwer löslich.

Wasserbestimmung.

0,3690 Gr. lufttrockenes Salz verloren bis auf 180° C. erhitzt 0,0431 Gr. Wasser, entsprechend 11,68%. Für 4 Mol. berechnen sich 12,06%.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_9H_8NO_2O_2)_2Ba$	= 525	= 87,94%	—
$4H_2O$	= 72	= 12,06	11,68%
	597	100,00	

Bariumbestimmung.

0,3259 Gr. des wasserfreien Salzes wurden in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure das Baryum als Sulfat gefällt. Ich erhielt 0,1438 Gr. Baryumsulfat, entsprechend 0,8455 Gr. oder 25,94% Ba.

Berechnet:			Gefunden:
$(C_9H_8NO_2O_2)_2$	= 388	= 73,91%	—
Ba	= 137	= 26,09%	25,94%
	525	100,00	

Mono-Nitroparaäthylbenzoësaures Calcium.

$(C_9H_8NO_2O_2)_2Ca + 2\ H_2O$.

Es wurde durch längeres Kochen der Nitroäthylbenzoësäure mit isländischem Doppelspath dargestellt. In Wasser ist es schwer löslich und krystallisirt aus demselben in breiten zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Wasserbestimmung.

0,2729 Gr. lufttrockenes Salz gaben bis auf 180° C. erhitzt 0,0202 Gr. Wasser ab, entsprechend 7,40%.

Für 2 Mol. berechnen sich 7,75%.

	Berechnet:		Gefunden:
$(C_9H_8NO_2O_2)_2Ca$	= 428	= 92,25%	—
$2\,H_2O$	= 36	= 7,75%	7,40%
	464	100,00	

Calciumbestimmung.

0,2527 Gr. der wasserfreien Verbindung wurden in Wasser gelöst und das Calcium als Calciumsulfat gefällt. Ich erhielt 0,0805 Calciumsulfat, entsprechend 0,0236 Gr. Ca oder 9,33%.

	Berechnet:		Gefunden:
$(C_9H_8NO_2O_2)_2$	= 388	= 90,66%	—
Ca	= 40	= 9,34%	9,33%
	428	100,00	

Mono-Nitroparaäthylbenzoësaures Strontium.

$(C_9H_8NO_2O_2)Sr + 4\,H_2O$.

Die reine Säure wurde längere Zeit mit Strontiumcarbonat gekocht und filtrirt. Das Salz krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden schwach gelblich gefärbten Blättern, die unter dem Mikroskope sich als rechtwinklig abgegrenzte Tafeln erweisen; in Wasser schwer löslich.

Wasserbestimmung.

0,4159 Gr. lufttrocknes Salz verloren auf 165° C. erhitzt 0,0538 Gr. Wasser, entsprechend 12,93%.

Für 4 Mol. berechnen sich 13,16%.

	Berechnet:		Gefunden:
$(C_9H_8NO_2O_2)_2Sr$	= 475,5	= 86,84%	—
$4\,H_2O$	= 72	= 13,16%	12,93%
	547,5	100,00	

Strontiumbestimmung.

0,3621 Gr. des wasserfreien Salzes wurden in Wasser gelöst und mit Ammoniumsulfat das Strontium gefällt. Der Niederschlag mit wässrigem alkoholischen Ammoniak ausgewaschen und als Strontiumsulfat gewogen.

Es ergaben sich 0,1394 Gr. Strontiumsulfat, entsprechend 0,0665 Gr. = 18,36% Sr.

	Berechnet:		Gefunden:
$(C_9H_8NO_2O_2)_2$	= 388	= 81,60%	—
Sr	= 87,5	= 18,40%	18,36%
	475,5	100,00	

Mono-Nitroparaäthylbenzoësaures Natrium.

$(C_9H_8NO_2O_2Na + 2\ H_2O$.

Dasselbe wurde genau so dargestellt, wie das Natriumsalz der -p-Diäthylbensulfosäure.

Es krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättern und ist in Wasser leicht löslich.

Wasserbestimmung.

0,4384 Gr. des lufttrockenen Salzes gaben bis auf 170° C. erhitzt 0,0653 Gr. Wasser ab, entsprechend 14,89%.

Eür 2 Mol. berechnen sich 14,22%.

	Berechnet:		Gefunden:
$C_9H_8NO_2O_2Na$	= 217	= 85,78%	—
$2\ H_2O$	= 36	= 14,22%	14,89%
	253	100,00	

Natriumbestimmung.

0,3731 Gr. des wasserfreien Salzes wurden in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen reiner conc. Schwe-

felsäure versetzt, wobei die Nitrosäure sich ausschied. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, rein ausgewaschen und das Filtrat zur Trockene verdampft, geglüht und als Natriumsulfat gewogen.

Ich erhielt 0,1235 Gr. Natriumsulfat, entsprechend 0,4000 Gr. Na oder 10,72%.

	Berechnet:		Gefunden:
$C_9H_8NO_2O_2$	= 194	= 89,41%	—
Na	= 23	= 10,59%	10,72%
	217	100,00	

Mono-Nitroparaäthylbenzoësaures Kalium.

$C_9H_8NO_2O_2K$.

Die reine Säure wurde so lange tropfenweis mit Kaliumcarbonat versetzt, bis sie sich gelöst hatte und die Lösung eben anfing alkalisch zu reagiren. Es ist bedeutend leichter löslich als das Natriumsalz und krystallisirt aus ganz conc. Lösung in seidenglänzenden langen Nadeln.

Lösungsverhältnisse der Mononitroparaäthylbenzoësäure.

Sie ist in Alkohol leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt die Säure durch hinreichenden Zusatz von Wasser in kleinen Nädelchen heraus. Löst man jetzt wieder auf, so krystallisirt beim Erkalten die Säure in feinen, langen, glänzenden, büschelförmigen Nadeln heraus.

In Aether leicht löslich; krystallisirt aus der Lösung in glänzenden Nadeln. Aus Alkohol in prismatischen Krystallen, ebenfalls leicht löslich.

Aus Benzol (ebenfalls darin leicht löslich) in schönen, concentrisch gruppirten Prismen.

In Chloroform leicht löslich.

Niederschläge einer Lösung von Para-Nitroäthylbenzoësaurem Natrium mit einigen Salzlösungen der Schwermetalle.

Kupfersulfat gibt einen hellgrünen, unter dem Mikroskope aus kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlag.

Bleinitrat einen weissen käsigen Niederschlag.

Mit Eisenchlorid entsteht ein isabellfarbiger Niederschlag.

Silbernitrat giebt einen weissen käsigen Niederschlag.

Nachtrag.

Para-Monobrom-Monoäthylbenzol.

$C_6H_4{}^{C_2H_5}_{Br\ IV}$

Gelegentlich einiger Synthesen-Versuche zur Gewinnung des Paradiäthylbenzol vom Parabibrombenzol aus, bei denen ich in Folge eines Rechenfehlers nur die Hälfte der zur vollständigen Umsetzung erforderlichen Natriummenge genommen hatte, gelangte ich in den Besitz von etwas über 5 Gr. reinen Para-Monobrom-Aethylbenzol. Das nach erfolgter Zersetzung des fraglichen Gemisches von Na, Parabibrombenzol und Jodäthyl erhaltene Destillat bestand aus unzersetztem Bibrombenzol und einer schweren in Wasser untersinkenden Flüssigkeit; letztere siedete nach sorgfältiger Fractionirung constant bei 204° C. Sie hält sich beim Aufbewahren vollkommen farblos, bricht das Licht sehr stark, besitzt einen intensiven Geruch nach Anis und erstarrt nicht in Kältemischungen. Eine von derselben ausgeführte Brombestimmung characterisirte sie als reines Para-Monobrom-Monoäthylbenzol.

0,3066 angewandte Substanz lieferten nach dem Glühen mit Aetzkalk = 0,3166 Gr. AgBr = 0,1347 Gr. Br = 43,93% Br; die Verbindung $C_6H_4{}^{C_2H_5}_{Br}$ verlangt 43,24% Br.